

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-86034

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)Int.Cl.⁵

C 07 D 223/10
225/02

識別記号

庁内整理番号
6701-4C
6701-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号

特願平3-277213

(22)出願日

平成3年(1991)9月27日

(71)出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(72)発明者 石戸谷 昌洋

神奈川県鎌倉市梶原2-26-6-305

(72)発明者 戸田 敬

栃木県宇都宮市若草2-1-12 若草第2

住宅1-18

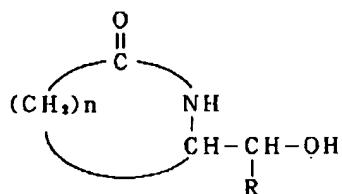
(74)代理人 弁理士 内山 充

(54)【発明の名称】 ヒドロキシル基含有ラクタム誘導体及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】一般式

【化1】

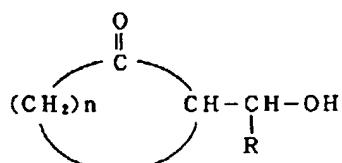


キシリ含有環状ケトン類をオキシム化、ベックマン転位させて前記ラクタム誘導体を製造する方法。

【効果】該ヒドロキシル基含有ラクタム誘導体は、対応する環状ケトン類から効率よく得られ、塗料、インキ、接着剤、プラスチック成形品などに用いられる樹脂の中間原料として有用である。

(RはH又はC₁~₁₀のアルキル基、nは2~13)で表されるヒドロキシル基含有ラクタム誘導体、及び一般式

【化2】



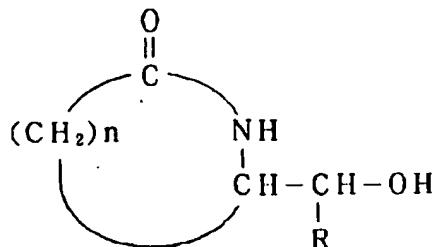
(R及びnは前記と同じ意味をもつ)で表されるヒドロ

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式

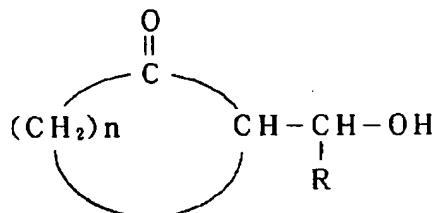
【化1】



(式中のRは水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、nは2～13の整数である)で表されるヒドロキシル基含有ラクタム誘導体。

【請求項2】一般式

【化2】



(式中のRは水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、nは2～13の整数である)で表されるヒドロキシル基含有環状ケトン類をオキシム化し、次いでベックマン転位により環拡大化反応を行うことを特徴とする請求項1記載のヒドロキシル基含有ラクタム誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なヒドロキシル基含有ラクタム誘導体及びその製造方法に関するものである*

*る。さらに詳しくいえば、本発明は、塗料、インキ、接着剤、プラスチック成形品などに好適に用いられる樹脂の中間原料として有用なヒドロキシル基含有ラクタム誘導体、及びこのものを効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、各種の単官能性ラクタム誘導体は開環重合性单量体として有用なことが知られており、例えば、ε-カプロラクタムを開環重合して得られるポリアミドは、「6-ナイロン」として広く使用されている。しかしながら、このような単官能性ラクタム類は、単官能性のために、それから得られるポリマーは熱可塑性の線状ポリマーであって、このものの単独では高度に分枝したポリマーや熱硬化性樹脂が得られないという欠点を有している。

【0003】

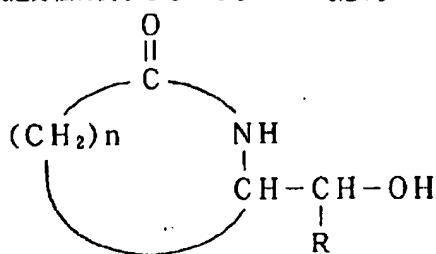
【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来の単官能性ラクタム類が有する欠点を克服し、単独使用でも高度に分枝したポリマーや熱硬化性樹脂を得ることのできる新規な多官能性ラクタム誘導体を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記の好ましい性質を有する多官能性ラクタム誘導体について鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するヒドロキシル基含有ラクタム誘導体によりその目的を達成しうること、そしてこのものは対応する環状ケトン類をオキシム化したのち、ベックマン転位により、環拡大化反応を行うことによって、効率よく得られることを見い出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、一般式

【0005】

【化3】



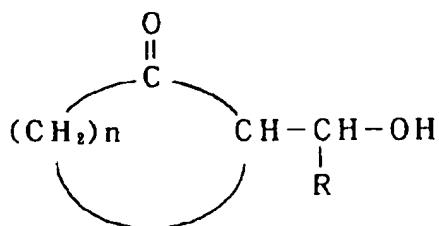
… [1]

【0006】(式中のRは水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、nは2～13の整数である)で表されるヒドロキシル基含有ラクタム誘導体を提供するものである。本発明に従えば、前記ヒドロキシル基含有ラクタム

誘導体は、一般式

【0007】

【化4】



… [2]

【0008】(式中のR及びnは前記と同じ意味をもつ)で表されるヒドロキシル基含有環状ケトン類をオキシム化し、次いでベックマン転位により環拡大反応を行うことにより、製造することができる。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明の前記一般式〔1〕で表されるヒドロキシル基含有ラクタム誘導体は、ヒドロキシル基を有する5員環から16員環までのラクタム誘導体であって、この条件を満たすものであればよく、特に制限はないが、好ましいものとして、例えば5-ヒドロキシメチル-2-ピロリジノン、5-(1-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、6-ヒドロキシメチル-2-ビペリドン、6-(1-ヒドロキシエチル)-2-ビペリドン、7-ヒドロキシメチル-2-オキソヘキサメチレンイミン、7-(1-ヒドロキシエチル)-2-オキソヘキサメチレンイミン、8-ヒドロキシメチル-2-オキソヘキサメチレンイミン、8-ヒドロキシメチル-2-オキソヘプタメチレンイミン、8-(1-ヒドロキシエチル)-2-オキソヘプタメチレンイミン、9-ヒドロキシメチル-2-オキソオクタメチレンイミン、9-(1-ヒドロキシエチル)-2-オキソオクタメチレンイミン、及びこれら化合物の環アルキル基置換体などを挙げることができる。

【0010】前記一般式〔1〕で表されるヒドロキシル基含有ラクタム誘導体は、本発明に従えばそれに対応する前記一般式〔2〕で表されるヒドロキシル基含有環状ケトン類をオキシム化し、次いでベックマン転位により環拡大反応を行うことにより、容易に製造することができる。前記一般式〔2〕で表されるヒドロキシル基含有環状ケトン類としては、例えば2-ヒドロキシメチルシクロブタノン、2-(1-ヒドロキシエチル)シクロブタノン、2-ヒドロキシメチルシクロペンタノン、2-(1-ヒドロキシエチル)シクロペンタノン、2-ヒドロキシメチルシクロヘキサン、2-(1-ヒドロキシエチル)シクロヘプタノン、2-ヒドロキシメチルシクロオクタノン、2-(1-ヒドロキシエチル)シクロオクタノ

ン、及びこれら化合物の環アルキル基置換体などが挙げられる。

【0011】これらの一般式〔2〕で表されるヒドロキシル基含有環状ケトン類は、公知の方法〔例えば「ブル. ソサイアティー. ケミカルズ. フランス. (B u l l . S o c . C h i m . F r .)」第1-635ページ(1954年)に記載の方法〕により、対応する環状ケトン類とホルムアルデヒドやアセトアルデヒドなどのアルデヒド類とから容易に製造することができる。本発明方法においては、前記一般式〔2〕で表されるヒドロキシル基含有環状ケトン類をまずオキシム化するが、このオキシム化の方法については特に制限はなく、公知の方法〔例えば「オルガニック・シンセシス(Org. Syn. t h .)」第II巻、第313ページ(1943年)に記載の方法〕により行うことができる。このようにして得られたヒドロキシル基含有オキシム化合物は、ベックマン転位により環拡大反応を行い、ヒドロキシル基含有ラクタム誘導体に導かれる。この際のベックマン転位反応は、公知の方法〔例えば共立出版刊行「小量法による有機化合物合成法」第81~93ページ(1963年)に記載の方法〕に従い実施することができる。

【0012】本発明の一般式〔1〕で表されるヒドロキシル基含有ラクタム誘導体は、このもの単独、あるいは他のラクタム類と開環重合することが可能であり、例えば塗料、インキ、接着剤、さらには、プラスチック成形品などに用いられる樹脂の中間体として有用である。また、本発明のヒドロキシル基含有ラクタム類と、多価カルボン酸や多価イソシアネート類とを反応させて得られる多官能性ラクタム誘導体は、ポリアミド樹脂の改質剤、あるいは硬化剤などとして有用である。

【0013】

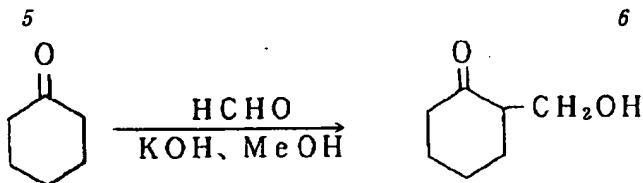
【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

(1) 2-ヒドロキシメチルシクロヘキサンの製造

【0014】

【化5】



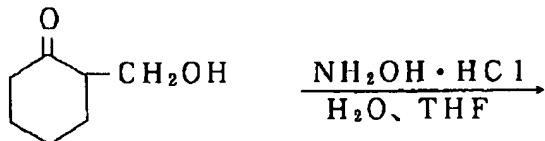
【0015】に示す反応式に従い、シクロヘキサンから2-ヒドロキシメチルシクロヘキサンを製造した。シクロヘキサン 20.0 g (204ミリモル) と 36.6 wt% ホルマリン 8.37 g (102ミリモル) をメタノール 40 mL 中に添加したのち、温度を 20~25°C に制御しながら水酸化カリウム 0.58 g を加え、2 時間攪拌した。その後、さらに 36.6 wt% ホルマリン 8.37 g (102ミリモル) を加え、2 時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を 5 wt% 塩酸水溶液で中和して、弱塩基又は中性にしてから濃縮してメタノールを除いたのち、塩化メチレンで抽出した。次に、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮を行ったのち、減圧蒸留して 100~120°C / 11 Torr の留分をとり、次いでカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ベンゼン）を用いて原点から R_f 値 0.1 のものを分離した。このものをさらに減圧蒸留して 2-ヒドロキシメチルシクロヘキサン 55.1 g (43ミリモル) を得た。収率 21.1% このものは沸点が 108~110°C / 11 Torr であり、赤外分光分析 (IR) における特性吸収及び H, ^{13}C 核磁気共鳴分析 (NMR) における化学シフト値は次の通りである。

[0016]

IR(KBr) $\nu_{\text{O-H}}$ 3400 cm⁻¹, $\nu_{\text{C=O}}$ 1700 cm⁻¹

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃)

δ (ppm) 1.40 – 1.58 (1H, m, H-3ax), 1.*



【0020】に示す反応式に従い、(1)で得られた2-ヒドロキシメチルシクロヘキサンのオキシム化を行った。塩酸ヒドロキシルアミン8.11g(112ミリモル)と無水炭酸ナトリウム5.94gを水70mlに溶解したものに、2-ヒドロキシメチルシクロヘキサン2.39g(18.6ミリモル)をテトラヒドロフラン(THF)20mlに溶解したものを攪拌しながら滴下したのち(THFの層が分離したならば、水を加えて分離しないようにする)、室温で2.0時間攪拌した。次に、反応混合物を塩化メチレンで抽出したのち、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮し、次いで塩化メチレン-n-ヘキサン混合溶媒を用いて再結晶を行い、2-ヒドロキシメチルシクロヘキサンオキシム2.07g(14.5ミリモル)を得た。収率77.7%

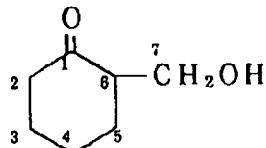
* 5 8 - 1 . 8 0 (2 H, m, H-4 ax, 5 ax), 1 . 8
 7 - 1 . 9 7 (1 H, m, H-4 eq), 1 . 9 7 - 2 . 1
 6 (2 H, m, H-3, 5), 2 . 2 6 - 2 . 4 6 (3 H,
 10 m, H-2, 0 H), 2 . 5 2 (1 H, m, H-6), 3 .
 6 0 (1 H, dd, J = 1 1 . 7, 3 . 9 Hz, H-
 7), 3 . 7 2 (1 H, dd, J = 1 1 . 7, 7 . 2 Hz,
 H-7),

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃)
 δ (ppm) 24.62 (C-4), 27.40 (C-5), 29.92 (C-3), 42.11 (C-2), 52.15 (C-6), 62.70 (C-7), 214.71 (C-1)

なお、炭素原子及び水素原子の位置は

[0017]

【化6】

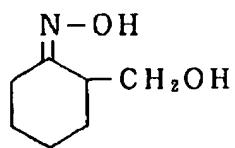


〔0018〕にて示す。

(2) 2-ヒドロキシメチルシクロヘキサンのオキシ化

【0019】

【化7】



このものは、86~88℃の融点を有しており、またIRの特性吸収及びH-NMR、¹³C-NMRの化学シフト値は次に示す通りである。

[0 0 2 1]

IR (KBr) ν_{OB} 3275 cm⁻¹, $\nu_{\text{C-H}}$ 1650 cm⁻¹

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃)

δ (ppm) 1.43 (3H, m, H-3, 4, 5), 1.80
 (4H, m, H-2, 3, 4, 5), 2.38 (1H,
 m, H-6), 3.25 (1H, m, H-2), 3.67
 (1H, dd, $J=11.4, 4.2\text{ Hz}$, H-7), 3.
 76 (1H, dd, $J=11.4, 8.1\text{ Hz}$, H-7),
 3.41 (1H, br d, OH-2), 8.19 (1H, b)

50 ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3)

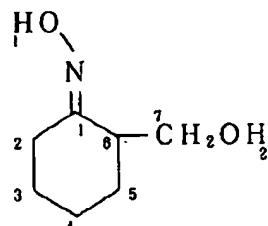
7

δ (ppm) 23.99 (C-2), 24.70 (C-4), 25.52 (C-5), 29.56 (C-3), 44.27 (C-6), 63.93 (C-7), 162.27 (C-1)

なお、炭素原子及び水素原子の位置は、式

【0022】

【化8】



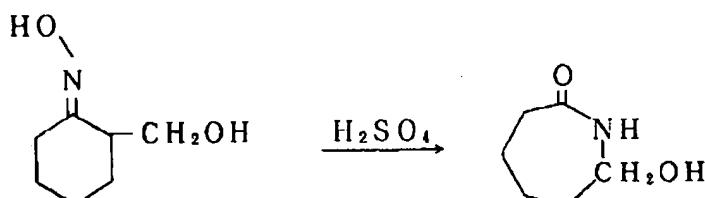
* 【0023】にて示す。

(3) 7-ヒドロキシメチル-2-オキソヘキサメチレンイミンの製造

【0024】

【化9】

10
*



【0025】で示す反応式に従い、前記(2)で得られた2-ヒドロキシメチルシクロヘキサンオキシムのベックマン転位反応を行い、7-ヒドロキシメチル-2-オキソヘキサメチレンイミンを製造した。2-ヒドロキシメチルシクロヘキサンオキシム0.50g (3.5ミリモル)を油浴温95~100℃によって加熱した濃硫酸3mlの中に少しづつ加えたのち、油浴温を100℃にして2時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を約20mlの水の中に入れ、炭酸ナトリウムで中和したのち、塩化メチレンで抽出し、次いで有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮した。次に、濃縮残分を塩化メチレン-n-ヘキサン混合溶媒により再結晶して、7-ヒドロキシメチル-2-オキソヘキサメチレンイミン0.12gを得た。収率約24%

このもののIRでの特性吸収及び¹H-NMR、¹³C-NMRでの化学シフト値は次の通りである。

【0026】

IR (KBr) ν_{as} 3350 cm⁻¹, $\nu_{\text{c.s.}}$ 1650 cm⁻¹
¹H-NMR (300MHz, CDCl₃)
 δ (ppm) 1.39 (1H, m, H-5), 1.55 (2H, m, H-3, 4), 1.70 (1H, m, H-5), 1.86 (1H, m, H-3), 2.02 (1H, m, H-4), 2.46 (2H, m, H-2), 3.47 (1H, m, H-6), 3.57 (1H, dd, J=11.4, 7.8Hz, H-7), 3.67 (1H, dd, J=11.4, 3.8Hz, H-7), 3.85 (1H, brd, OH), 7.65 (1H, brd, N-H)

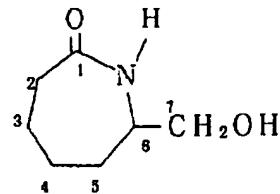
20 ¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃)

δ (ppm) 22.98 (C-3), 29.38 (C-4), 31.67 (C-5), 36.85 (C-2), 55.88 (C-6), 65.29 (C-7), 179.39 (C-1)

なお、炭素原子及び水素原子の位置は、式

【0027】

【化10】



【0028】にて示す。

【0029】

【発明の効果】本発明のヒドロキシル基含有ラクタム誘導体は単独で、あるいは他のラクタム類と開環重合して、高分子性ポリマーや熱硬化性ポリマーを形成しうるので、例えば塗料、インキ、接着剤、プラスチック成形品などに好適に用いられる樹脂の中間原料として有用であり、さらには多価カルボン酸や多価イソシアネート類と反応させることにより、ポリアミド樹脂の改質剤や硬化剤などとして有用な多官能性ラクタム誘導体を与えることができる。また、本発明方法によると、該ヒドロキシル基含有ラクタム誘導体は、対応するヒドロキシル基含有環状ケトン類から、効率よく製造することができる。